

М. И. СТАРШОВ, И. М. СТАРШОВ, З. А. ЯНГУРАЗОВА

СЕРНИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
В ПРИРОДНЫХ БИТУМАХ ТАТАРИИ

Не вызывает сомнения, что природные битумы (ПБ) необходимо рассматривать как многоцелевое комплексное сырье. Высокое содержание сернистых соединений в ПБ (до 8—11 % по массе) делает их потенциальным источником дефицитных на сегодняшний день сераорганических соединений. Сернистые соединения широко используются как присадки к маслам, растворители, активаторы полимеризации, реагенты при производстве резинотехнических изделий. Сульфиды, например, являются основным сырьем для производства сульфоксидов и сульфонов — высокоэффективных экстрагентов.

Месторождение серы у с. Сюкеево в Татарии известно уже давно. Сера здесь добывалась еще болгарами [1]. О наличии ПБ, серы и серных источников в Приволжском крае и их совместном гезезисе упоминали Н. Озерский (1867 г.), С. О. Кузнецова (1878 г.), Г. Валениус (1885 г.), П. Л. Драверт (1923 г.), Л. М. Миропольский (1935 г.). В работах последних лет многие исследователи указывают на большую роль процессов осернения ПБ, отмечая при этом, что в направлении с запада на восток Татарии содержание в ПБ общей серы уменьшается с 11 до 3 % [2—11]. Замечено также, что ПБ терригенных коллекторов, по сравнению с ПБ карбонатных коллекторов, содержат меньше асфальтенов и общей серы [12], что подтверждено и нашими экспериментальными данными (табл. 1) [13, 14]. В Сюкеевской залежи ПБ отмечены пропластки самородной серы. Битум в залежи двух видов: более легкий (q_1^{20} 0,93—0,94), заполняющий каверны, и тяжелый (q_1^{20} 0,95—0,99), пропитывающий карбонатный массив [12].

Таблица 1

Характеристика ПБ Татарии

| Месторождение, порода* | Содержание ПБ в породе, % | q_1^{20} | Содержание в ПБ, % | |
|------------------------|---------------------------|------------|--------------------|-------------|
| | | | общей серы | асфальтенов |
| Сюкеевское, Д | 9,5 | 0,9820 | 5,70 | 8,4 |
| Горское, Д | 12,3 | 1,0372 | 7,05 | 31,7 |
| То же | 8,7 | 0,9951 | 5,92 | 30,1 |
| Сугушлинское, П | — | 0,9592 | 4,17 | 11,6 |
| То же | 6,0 | 1,0131 | 5,09 | 15,1 |
| ” | 6,1 | 0,9836 | 4,72 | 13,1 |
| Кармалинское, П | 7,0 | 0,9829 | 6,11 | 9,8 |
| Подлесное, П | 8,1 | 0,9723 | 4,17 | 12,6 |

Примечание. Данные по Сюкеевскому месторождению взяты из работы [12], по всем остальным месторождениям — из [14].

* Д — доломит, П — песчаник.

В соответствии с технологической классификацией нефтей, для квалифицированного решения вопроса о варианте переработки ПБ необходимо установить содержание в них общей серы. Нами разработана методика [15] определения общей серы в битумоносных песчаниках (а при пересчете — и в ПБ), которая дает возможность быстро и серийно устанавливать этот важный технологический показатель.

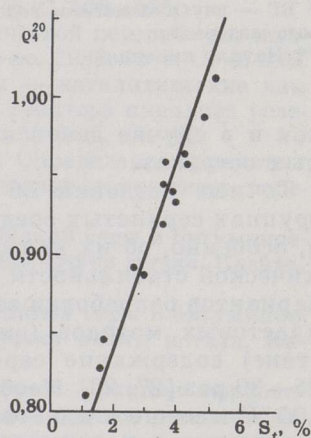
В процессе переработки ПБ будут выделяться легкие фракции, содержащие до 2 % общей серы. Как показали наши исследования [16—21], эти высокосернистые фракции, равно как и любые другие сераорганические соединения, можно эффективно использовать в многотоннажном производстве олефиновых углеводородов в качестве ингибиторов отложения пироуглерода на стенках пиролизных змеевиков. Это позволит расширить сырьевую базу пиролиза, улучшить эксплуатационные показатели этого процесса и повысить выход суммы низших олефинов.

При исследовании сугушлинских ПБ и их фракций установлена прямая зависимость относительной плотности от содержания общей серы:

$$d_{4}^{20} = 0,7185 + 0,0613S,$$

где S — содержание общей серы во фракции, % (рисунок).

Аналогичные зависимости наблюдаются также для подлесного, горского и кармалинского ПБ [14]. Их использование позволит быстро получать данные об общей сере в любой фракции при атмосферно-вакуумной разгонке.



Зависимость относительной плотности сугушлинского ПБ и его фракций от содержания общей серы

Авторы [22—26] современными инструментальными физико-химическими методами анализа определили содержание меркаптанной, сульфидной и дисульфидной серы в различных фракциях мордово-кармалинского, сугушлинского и ашальчинского ПБ (табл. 2). Оказалось, что содержание дисульфидной и меркаптанной серы в соответствующих фракциях мордово-кармалинского и сугушлинского ПБ одного порядка. Сульфидной же серы во фракциях 350—420 и 420—500 °С мордово-кармалинского ПБ естественного притока в 1,9—2,3 раза больше, чем в аналогичных фракциях сугушлинского ПБ. Кроме того, в отличие от дисульфидной и меркаптанной сульфидная сера концентрируется в более тяжелых фракциях. Меньше сульфидной серы и в продуктах внутрислового горения. Содержание общей серы повышается с утяжелением фракций внутрислового горения и естественного притока (рисунок; табл. 2), а сернистые соединения,

Содержание сернистых соединений во фракциях ПБ Татарии

| Способ получения ПБ* | Фракция, °С | Сера, % | | | Литературный источник | |
|---|-------------------------------|---------|------------|--------------|-----------------------|-------|
| | | общая | сульфидная | дисульфидная | | |
| Мурдовое Кармалдыкское месторождение ВГ** | Н.к. — 120 | 0,64 | 0,09 | 0,550 | [26, 27] | |
| | 120—200 | 1,24 | 0,20 | 0,410 | | |
| | 200—250 | 2,01 | 0,54 | 0,230 | | |
| | 250—300 | 3,05 | 0,56 | 0,130 | | |
| | 300—350 | 1,80 | 0,73 | 0,004 | [25] | |
| | 350—400 | 3,13 | 0,58 | 0,100 | [27] | |
| ЕП | Н.к. — 250 | — | 0,82 | 0,063 | [22—24] | |
| | Н.к. — 350 | — | 0,86 | 0,061 | | |
| | 180—350 | 1,90 | 0,65 | 0,002 | [25] | |
| | 250—350 | — | 0,91 | 0,068 | [22—24] | |
| | 300—350 | — | 1,91 | 0,15 | | |
| | 350—420 | — | 2,29 | 0,17 | | |
| ЭК | Н.к. — 350 | — | 0,85 | 0,017 | | |
| | 350—420 | — | 0,99 | 0,16 | 0,056 | |
| | 420—500 | — | 1,30 | 0 | 0,061 | |
| | Ашальчинское месторождение ЕП | — | — | 0,03 | — | 0,043 |

* ВГ — внутрипластовое горение, ЕП — естественный приток, ЭК — экстракция kernel-ового материала.

** Начало кипения.

как и в случае девонских нефтей Татарии, концентрируются в тяжелых остатках.

Точные сведения об индивидуальных соединениях и различных группах сернистых соединений в ПБ, о распределении их по фракциям и, особенно, об их качественных и количественных изменениях и термической стабильности в пластовых условиях необходимы при выборе вариантов разработки залежей тяжелых нефтей и ПБ. В случае внутрипластовых методов (внутрипластовое горение, паротепловое воздействие) содержание сероводорода в попутном газе увеличивается в 25—30 раз [27, 28]. Необходимо иметь в виду и то, что при температуре 400 °С и выше в пластовых условиях с выделением сероводорода начнут разрушаться и некоторые минералы, например пирит. При этом придется наращивать мощности по очистке газа, за счет чего существенно увеличатся затраты на антикоррозионные мероприятия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Миропольский Л. М. Сера // Геология и полезные ископаемые Татарской (автономной) советской социалистической республики. Казань, 1940. С. 277—285.
2. Успенский В. А., Инденбом Ф. Б. Волго-Уральская нефтеносная область. Геохимическая характеристика нефтей и других битумов. Л., 1957.
3. Тропильский В. Н., Эллер С. С. Геологическое строение и нефтеносность Аксубаево-Мелекесской депрессии. — Казань, 1964.
4. Тропильский В. Н., Лебедев Н. П. О закономерностях размещения самородной серы в пермских отложениях Татарии // Вопросы геологии и нефтеносности Среднего Поволжья. Казань, 1965. С. 43—47.

5. Пермские битумы Татарии / Под ред. В. Н. Троепольского. — Казань, 1976.
6. Гольдберг Н. С. Природные битумы СССР (закономерности формирования и размещения). — Л., 1981.
7. Халимов Э. М. и др. Месторождения природных битумов. — М., 1983.
8. Распространение и условия формирования тяжелых и сернистых нефтей. — М., 1985.
9. Геология и геохимия нефтей и природных битумов. — Казань, 1985.
10. Геология и геохимия нефтеносных отложений. — Казань, 1987.
11. Курбский Г. П. Геохимия нефтей Татарии. — М., 1987.
12. Радченко О. А. Битумы и нефть Татарской АССР // Геологическое строение и нефтеносность Татарской АССР. М.; Л., 1948. С. 83—104.
13. Старшов М. И. Комплексная переработка битумоносных пород Татарии // Тр. ТатНИИнефть. 1984. Вып. 54. С. 3—16.
14. Старшов М. И. и др. Физико-химические свойства вязких нефтей и природных битумов Татарии // Нефтепромысловая геология и геофизика. 1981. № 3. С. 15—17.
15. Козин В. Г., Старшов М. И. Определение содержания общей серы в битуминозных песчаниках // Тр. ТатНИИнефть. 1981. Вып. 46. С. 64—67.
16. Старшов И. М. и др. Пиролиз углеводородов с добавкой фракции 155—180 °С сугушлинской битумной нефти // Химическая технология переработки нефти и газа. — Казань, 1976. Вып. 4. С. 32—34.
17. Старшов М. И., Старшов И. М. Пиролиз нефтяного сырья с добавкой фракции 155—180 °С из битумной нефти // 1-й нефтехим. симп. соц. стран, Баку, 21—25 ноября 1978 г. : Тез. докл. М., 1978. С. 36.
18. Старшов И. М., Старшов М. И. Оренбургский конденсат — перспективный ингибитор образования пироуглерода при пиролизе углеводородов до низших олефинов // Изв. вузов. Сер. Нефть и газ. 1979. № 3. С. 58—60.
19. Старшов М. И., Старшов И. М. О катализе и ингибировании при пиролизе нефтяного сырья // Нефтехимия. 1979. Т. 19, № 4. С. 568—576.
20. Старшов И. М., Старшов М. И. Особенности термической переработки серосодержащих нефтепродуктов // Азерб. нефт. хоз-во. 1983. № 7. С. 45—49.
21. Старшов М. И., Старшов И. М. Соединения серы — каталитические яды коксообразования на металлической поверхности реактора пиролиза углеводородов до низших олефинов // Там же. 1986. № 3. С. 47—49.
22. Климова Л. И., Вольперт В. И., Айгистова С. Х. Определение сернистых соединений в битуминозных нефтях // Химическая технология переработки нефти и газа. Казань, 1981. С. 70—71.
23. Климова Л. И., Бабик О. В. Определение дисульфидной серы в битуминозных нефтях // Химическая технология переработки нефти и газа. Казань, 1983. С. 52—54.
24. Климова Л. И., Бабик О. В. Определение меркаптанной серы в битуминозных нефтях // Химическая технология переработки нефти и газа. Казань, 1984. С. 61—62.
25. Егорова Н. В. и др. Сульфиды и тиофены дизельной фракции мордово-кармальской нефти, добытой из нефтебитуминозной породы различными методами // Нефтебитуминозные породы : Достижения и перспективы (Мат. 2-го Всесоюз. совещ. по комплексной перераб. и исп. нефтебитуминозных пород). Алма-Ата, 1988. С. 241—246.
26. Клеев А. М. и др. Серосодержащие соединения мордово-кармальской битуминозной нефти // Нефтепромысловое дело. 1982. № 8. С. 38.
27. Клеев А. М., Мухаметзянов У. К., Козлов А. В. Совершенствование технологии нефтедобычи с применением внутрипластового горения. — Казань, 1987.
28. Рузин Л. М., Коновалова Л. В., Петухов А. В. Образование сероводорода при разработке нефтяных залежей // Геол. нефти и газа. 1988. № 7. С. 43—46.

Представил К. Э. Уров

Поступила в редакцию
8.02.89

Бугульминский комплексный
отдел «Природные битумы»
Всесоюзного нефтегазового
научно-исследовательского
института им. акад. А. П. Крылова
г. Бугульма

SULPHUR-BEARING COMPOUNDS IN THE TATAR NATURAL BITUMEN

Natural bitumen is considered a complex universal raw material. Its deposits in Tatar contain about 11 % sulphur-bearing compounds. As the latter find wide application, natural bitumen is a potential source for them.

The exploration of deposits containing sulphur and natural bitumen was started in the 19th century already. It has been established that the total sulphur content of Tatar natural bitumen decreases to 3 % from west to east. A dependence of the relative density on the total sulphur content for the Sugushly natural bitumen has been established.

The content of sour sulphur, sulfides and disulfides in different fractions of Tatar natural bitumen has been determined. Sulfides are concentrated in its heavy fractions. Information about sulphur-bearing compounds is not available, but is highly appreciated in order to choose methods of developing deposits of heavy oils and natural bitumen.

*All-Union Research Institute of Oil and Gas,
Department of Natural Bitumen
Bugulma*